Münster.1929 № 7 Phil. D

Physik

Thermokräfte von Nickelchromlegierungen mit Kohlenstoff-, Silizium- und Eisengehalt.

Inaugural - Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der **Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster** i. Westf.

vorgelegt von

Franz Bauerfeld
aus Duisburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1928.
Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt.

1929

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546201_0139

Die Literatur über physikalische Eigenschaften von Nickel und Nickellegierungen ist sehr spärlich und sehr verstreut; Browne und Thompson haben so unrecht nicht, wenn sie in ihrer Arbeit „Physical Properties of Nickel" den Physikern einen Vorwurf machen: „As this synopsis is an attempt by men of metallurgical training to do what should long before have been done by physicists . . ."[1])

Thermokräfte von Nickelchromlegierungen sind zwar bestimmt, jedoch ist den Beimengungen (Kohlenstoff, Silizium usw.), die sich in technischen Legierungen stets finden, wenig oder gar keine Beachtung geschenkt.[2])

Da Legierungen aus Chromnickel für Thermoelemente zur Temperaturmessung hervorragend geeignet sind, so erscheint eine ausführliche Untersuchung derselben mit besonderer Berücksichtigung ihrer thermoelektrischen Eigenschaften überaus lohnend. Bis zu einer gewissen Grenze — etwa 1000° C[2]) — können sie die teuern Platin-Platinrhodium-Elemente gut ersetzen. Dabei haben sie eine wesentlich größere Thermokraft, die es ermöglicht, weniger empfindliche Meßinstrumente benutzen zu können, und sind der Oxydation nicht so unterworfen wie andere Elemente z. B. Konstantan.[2])

Die folgende Arbeit soll zunächst ganz allgemein einen Ueberblick geben, welche Einflüsse Chrom, Koh-

[1]) David H. Browne and John F. Thompson, Trans. Am. Inst. of Min. and Metall. Eng. vol. LXIV (1921) p. 387.

[2]) Fr. Hoffmann und A. Schulze, E. T. Z. (1920) 22; 3. Juni.

lenstoff, Silizium und Eisen, wenn sie zusammen mit Nickel legiert sind, auf die Thermokraft der fertigen Legierung haben. Um ein möglichst klares Bild zu bekommen, werden zunächst hohe Gehalte von Kohlenstoff, Silizium und Eisen erstrebt, da man annehmen darf, daß in diesen Fällen die Thermokräfte am stärksten voneinander abweichen und leichter gestatten, auf die Wirkung der einzelnen Bestandteile der Legierung zu schließen. Da die Thermokräfte von dem binären System Nickel-Chrom bereits untersucht sind,[3]) wurde der Chromgehalt nur von 0—40 % verändert.

Eine Reihe späterer Arbeiten müßte dann systematisch noch größere Klarheit bringen sowohl über die Thermokraft solcher Legierungen als auch über andere physikalische Eigenschaften, von denen ebenfalls fast nichts bekannt ist.

Die Herstellung der Proben

gestaltete sich teilweise schwierig. Als Ausgangsmaterial dienten technisches Nickel in Würfeln und Chrom in Blöcken von folgender Zusammensetzung:

Nickel:				Chrom:			
Ni	98,52;	Co	Spur.	Cr	96,23;	Fe	1,99
Cu	0,29;	Fe	0,62	C	0,10;	Si	0,19
Si	0,12.			Mn	0,72;	P	0,010
				S	0,76.		

Es wurden Mengen von je 500 g im Helberger Elektroofen (Bauart A.E.G.) erschmolzen und in eine Kokille gegossen, welche Stäbe von etwa 280 mm Länge und 10 mm² Querschnitt lieferte. Nicht leicht

[3]) M. A. Hunter and I. W. Bacon, Thermoelectric Force of Some Alloys, Trans. Amer. Electrochem. Soc. (1918) 30.

war auch die Wahl eines geeigneten Schmelztiegels. Ein vollkommen einwandfreies Material war nicht zu erhalten. Auch in der Literatur fanden sich wenig brauchbare Angaben.[4]) Eigene Versuche ergaben:

Ein Tiegel aus E_2-Masse (P. M. Haldenwanger, Spandau) sprang stets trotz vorsichtigster Behandlung bei der Schmelzung. Das Auskleiden von Grafittiegeln mit Tonerde oder Magnesit war auch erfolglos, da diese Auskleidung CO diffundieren ließ und so eine Aufkohlung der Schmelze bewirkte oder überhaupt keine Schmelze aushielt und schon vorher zusammenstürzte. Ein selbst hergestellter Tiegel aus Magnesit mit etwa 1 cm Wandstärke war zwar gasdicht, zeigte aber eine zu starke Neigung zum Springen. Benutzt wurden schließlich Tiegel aus einer „Verbundmasse" — allem Anschein nach in der Hauptsache Siliziumkarbid mit Quarzkörnern — bezogen von der Allgemeinen Physikochemischen Aktiengesellschaft, Hannover, und Tiegel aus Tonerdegrafit. Hierdurch wurde natürlich ein besonderer Zusatz von Silizium und Kohlenstoff zur Schmelze überflüssig, da aus dem Tiegelmaterial genügend in die Schmelze ging. Leider ließ sich so der Kohlenstoff- und Siliziumgehalt nicht bewußt verändern. Ebenso ließ sich der Gehalt an Eisen nicht auf einen bestimmten Prozentsatz bringen, da zum Entschlacken und Durchrühren der Schmelze Eisenstäbe benutzt wurden. Es ließ sich nicht vermeiden, daß hierbei Eisen in Lösung ging. Es sind aber weitere Untersuchungen im Gange, welche diese Schwierigkeiten für spätere Arbeiten beseitigen sollen.

Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Nickels wird bei Nickelschmelzen kurz vor dem Gießen etwa 0,1 % metallisches Magnesium zur Desoxydation zuge-

---

[4]) F. E. Bash, Manufacture and Electrical Properties of Constantan, Trans. Am. Inst. of Min. and Metall. Eng. vol. LXIV (1921) p. 244.

setzt, um einen porenfreien, schmiedbaren Guß zu erzielen. In den kleinen Mengen, wie die Proben hier hergestellt wurden, ließ sich aber eine ausreichende Desoxydation nicht erreichen. So wurden spätere Proben ohne Magnesium-Zusatz gegossen.

8 Proben von 0 % bis rd. 50 % Cr wurden auf ihre Schmiedbarkeit untersucht, indem Stäbe von etwa 20 cm Länge und 20 mm^2 Querschnitt unter dem Dampfhammer bearbeitet wurden. Zum Teil infolge der Porosität, zum Teil wegen zu großer Sprödigkeit des Materials gelangen die Versuche nicht; jedoch läßt sich allgemein sagen, daß die weitaus größte Zahl der Legierungen, wenn sie in größerer Menge geschmolzen und genügend desoxydiert würden, schmiedbar sein würde, da zum Teil lediglich die Lunker und Schlacken beim Schmieden das Material brüchig machten. Jedenfalls ergab sich, daß die Proben sich nicht zu Draht ziehen ließen. Für die Untersuchung wurden daher die gegossenen Stäbe auf etwa 6 mm Durchmesser abgedreht und dann auf der Schleifbank bis zu eines Stärke von 5 mm abgeschliffen, sofern sie nicht ihrer Härte wegen vollständig abgeschliffen werden mußten. Diese Proben konnten trotz einiger Porosität auf ihre Thermokraft untersucht werden, da nach den Ergebnissen der Arbeit von Fr. Hoffmann und A. Schulze die Thermokraft sich nicht ändert, solange noch eine ausreichende metallische Verbindung überhaupt vorhanden ist.

Um ungefähr ein Bild zu geben von den Schwierigkeiten, die Proben herzustellen, mag erwähnt werden, daß nur etwa 25 % der Schmelzproben zu gebrauchen waren; die andern gingen entweder schon beim Gießen oder bei der Bearbeitung entzwei.

Für die Untersuchung lagen 18 Probestäbe vor, deren Länge von $8^1/_2$ bis 24 cm schwankte, da einige Stäbe bei der mechanischen Bearbeitung brachen.

Die chemische Analyse

und die Länge dieser Proben ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Nr.	Ni	Cr	C	Si	Fe	Länge in cm
1	89,90	—	5,12	1,81	3,17	24
2	88,82	0,91	3,97	0,47	5,83	8½
3	80,22	1,30	1,93	7,64	8,91	23½
4	86,01	2,38	6,28	2,58	2,75	22½
5	81,59	4,42	8,49	2,33	3,17	8½
6	72,63	8,06	13,07	3,07	3,17	11
7	84,33	8,53	1,79	1,12	4,23	10
8	77,47	10,54	7,53	2,05	2,41	10
9	80,83	10,58	4,95	1,42	2,22	12
10	76,57	13,82	3,24	3,20	3,17	15
11	74,14	18,04	4,65	0,63	2,54	14
12	70,91	19,70	6,40	1,00	1,99	10
13	65,29	22,14	5,28	3,27	4,02	22½
14	52,28	27,89	13,33	2,80	3,70	24
15	62,56	27,97	5,30	1,10	3,07	11
16	64,21	28,08	4,45	0,72	2,45	12
17	50,96	38,67	3,67	5,64	1,06	10
18	44,57	43,20	5,00	4,48	2,75	22½

Der Gehalt an Mn, S und P wurde nur bei einigen Legierungen bestimmt. Er bleibt in solch niedrigen Grenzen (Mn : Spur, S : 0,015—0,035, P : Spur), daß er auf die Eigenschaften der Legierungen keinen Einfluß haben dürfte. Nickel wurde aus vorstehender Tabelle als Rest gefunden. Die Werte sind daher nur angenähert richtig, jedoch ausreichend genau, um einen allgemeinen Ueberblick zu verschaffen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs stieß auf Schwierigkeiten. Eine Verbrennung nur im Sauerstoffstrom

wie bei der üblichen Kohlenstoffbestimmung bei Eisen und Eisenlegierungen führte zu keinem Ergebnis, obschon die Temperatur bis etwa 1600° C (bis zum Schmelzpunkt des Porzellanrohres) gesteigert wurde. Mit dem Anstieg der Temperatur stieg auch der gefundene C-Gehalt. Ein Zusatz von Wismuttetroxyd ließ noch wieder einen höheren C-Gehalt finden, wobei wieder bei einer Temperatur von etwa 1600° C das Maximum erreicht war. Nach einigen Vorversuchen wurde der Kohlenstoffgehalt auf folgende Weise bestimmt:

In einem Porzellanschiffchen wurde die mit einer Zinn (50%) - Antimon (50%) - Legierung gemischte Einwage in ein Gemisch aus Aluminiumpulver und Eisenoxyd eingebettet. Das so beschickte Schiffchen wurde in einem elektrischen Röhrenofen unter Ueberleiten von Sauerstoff langsam erhitzt. Bei Temperaturen von etwa 600° C fand die recht lebhafte Reaktion statt. Bei der hohen Temperatursteigerung durch die Reaktion des Thermitgemisches fand ein Legieren der Probe mit der Zinn-Antimonlegierung statt. Hierdurch wurde der Schmelzpunkt der entstehenden Legierung niedrig; gleichzeitig verbrannte der Kohlenstoff der Probe im Sauerstoffstrom zu CO_2. Dies wurde in der üblichen Weise gewichtsanalytisch durch Absorption im Natronkalkröhrchen bestimmt.

Während für legierte Spezialstähle ähnliche analytische Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs bekannt sind, ließ sich Literatur über die Kohlenstoffbestimmung in derartigen Legierungen, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, nicht auffinden. Immerhin darf die angegebene Methode wohl als hinreichend genau anzusprechen sein, da größere oder geringere Mengen der Zusätze — sofern sie nicht zu gering waren — eine Aenderung des gefundenen C-Gehaltes nicht bewirkten.

Zweifellos hängt die Schwierigkeit, den Kohlenstoff analytisch zu erfassen, damit zusammen, daß er hauptsächlich in Form von Chromkarbiden gebunden ist. Bisher läßt sich über derartige Karbide wenig sagen, da ihre Natur wenig bekannt ist, was in der Hauptsache an der Schwierigkeit liegt, sie frei zu erhalten. Da die Vermutung nahe lag, daß diese Karbidbildung wie die Geflügelbildung der Proben überhaupt auch auf die Thermokraft einigen Einfluß haben könnte, so schloß sich an die chemische die metallographische —

die Untersuchung des Gefüges

an.

Die Proben hierfür wurden auf Schleifscheiben bezw. der Polierscheibe geschliffen und poliert und mit einer gesättigten Ammoniumpersulfatlösung, der etwas Schwefelsäure zugesetzt war, geätzt. Es zeigte sich, daß die Korngrenzen zum Teil stark verbreitert waren, während reine Chromnickellegierungen homogene Mischkristalle bilden, die aus großen Polygonen mit feinen Korngrenzen bestehen.[5]) Die Ablagerungen in den Korngrenzen dürfen wohl mit Bestimmtheit als Karbide anzusprechen sein. In den Abbildungen 1 und 1 a, der Probe, die kein Chrom enthält, bestehen diese Ablagerungen aus einem dunkler gefärbten Bestandteil, der wohl reines Nickelkarbid darstellt (NiC_3)[6]). In der Abbildung 2 erkennt man bereits hellere Bestandteile, die zweifellos Chromkarbide sind. Aus den Abbildungen 3—8 ist deutlich zu ersehen, daß mit steigendem Chromgehalt die Chromkarbide reichlicher erscheinen, während das dunklere Nickelkarbid mehr in den Hintergrund tritt. Besonders deutlich ist das bei stärkerer Vergrößerung zu erkennen

[5]) Leon O. Hart, Nickel — chromium Alloys, Trans. Am. Inst. of Min. and Metall. Eng. vol. LXIV (1921) p. 562.

[6]) David H. Browne and John F. Thompson, l. c. p. 407.

(Abb. 4a und 7a). In Abbildung 8 ist das Nickelkarbid nur noch sehr wenig in Form feiner Pünktchen zu sehen. Diese Erklärung stimmt sehr gut überein mit den Ergebnissen von Ruff und Martin[7]), die ein Maximum der Kohlenstofflöslichkeit in Nickel mit 6,42 % C bei 2100° C fanden und feststellten, daß bei niedrigerer Temperatur eine starke Entmischung auftritt, die beim Abschrecken des Materials zu Grafitabscheidung führt. In den Abbildungen 2 und 3 sind tatsächlich solche Grafitabscheidungen in Form von Nadeln zu erkennen. Die Abscheidung ist hier wohl darauf zurückzuführen, daß die gegossenen Probestäbe verhältnismäßig schnell in der Kokille abkühlten. Chromkarbide sind dagegen außerordentlich stabil; deshalb machte auch die Kohlenstoffbestimmung die erwähnten Schwierigkeiten. Nach der herrschenden Anschauung handelt es sich bei den Chromkarbiden um keine einheitliche Verbindung wie beim Nickel (NiC_3), sondern um Komplexverbindungen, über deren Natur man noch nichts weiß. Es wäre daher verfehlt, hier Schlüsse ziehen zu wollen. Dazu gehört mehr Material, als im Rahmen dieser Arbeit gebracht wird.

Wie aus den Abbildungen 9, 9a und 10, 10a hervorgeht, zeigt die Korngröße sehr erhebliche Unterschiede. In Abbildung 2 und 5 erkennt man deutlich eine tannenbaumartige Gefügeanordnung, die im Allgemeinen als Gußstruktur angesprochen wird und bei fast allen Metallen als solche vorkommt.

Während die Abbildungen 1 und 2 starke Porenbildung aufweisen, nimmt mit steigendem Chromgehalt die Porosität des Materials ab. Es scheint also, daß ein Chromzusatz zu einer Nickelschmelze ähnlich wirkt wie ein Zusatz von Magnesium. Ueber den Einfluß von Eisen und Silizium läßt sich wenig sagen.

[7]) Metallurgie (1912) 9, 143.

Die Abbildungen 2, 2a und 5 lassen vermuten, daß es sich hier um ein Eutektikum als Grundmasse handelt, während sonst fast reine Mischkristalle gefunden sind. Ehe aber diese Verhältnisse nicht geklärt sind — und das ist bei einem Fünfstoffsystem eine äußerst umfangreiche Arbeit — lassen sich natürlich auch hier keine weiteren Erklärungen geben. Jedenfalls könnte eine systematische Arbeit hier noch manche Ergebnisse zeitigen, die von allgemeinem Interesse sein dürften.

Da die Proben zum Teil auffallend schwer zu ätzen waren, so wurde

die Lösungsfähigkeit

in Salzsäure bestimmt. Zu diesem Zweck wurden aus dem Material Proben hergestellt von etwa 10 mm^2 Querschnitt und etwa 5 mm Dicke. Sie wurden dadurch kenntlich gemacht, daß gleichmäßig in jede Probe zwei Zahlen eingeschlagen wurden. Nachdem diese Probestücke in einer Packung von Eisenspänen auf etwa 900° C erhitzt und langsam abgekühlt waren, wurden sie mit Aether gut gereinigt, gewogen und eine Stunde zusammen in konzentrierte Salzsäure gelegt. Darauf wurden sie mit Wasser, Alkohol und Aether wieder gut gereinigt, wieder gewogen und der Gewichtsverlust in Prozenten festgestellt. Zum Vergleich wurde ein Probekörper aus dem Chromausgangsmaterial mit untersucht.

Wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt, ist bei den Proben 3 und 5 die Säurelöslichkeit bedeutend höher als bei den anderen Proben, eine Erscheinung, die wohl auf die Grafitabscheidung in diesem Material zurückzuführen ist.

Während die Metallurgen eine Auflockerung des Gefüges, eine Vergrößerung der Oberfläche des Metal-

les durch den ausgeschiedenen Grafit annehmen, um die erhöhte Säurelöslichkeit zu erklären, dürften doch elektrolytische Vorgänge die Hauptursache sein. Gerade der Umstand, daß an den Grafitteilchen — wie die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt — das Metall am stärksten angeätzt wird (vergl. Abb. 2 und 3), dürfte diese Begründung erhärten.

Nr. der Probe	Gewicht in g vor — dem Lösen — nach		Gewichtsverlust %
1	3,7934	3,7794	0,36905
2	3,9962	3,9898	0,16015
3	3,8946	3,8712	0,60083
4	3,7264	3,7088	0,47231
5	3,3728	3,3488	0,71158
6	3,7266	3,7156	0,29518
7	3,8452	3,8346	0,27567
8	3,7226	3,7170	0,15043
9	3,8276	3,8180	0,25081
10	3,8962	3,8914	0,12319
11	3,6782	3,6710	0,19575
12	3,8606	3,8532	0,19168
13	3,7724	3,7696	0,07422
14	3,7980	3,7922	0,15271
15	3,9784	3,9730	0,13573
16	3,7436	3,7364	0,19233
17	3,7780	3,7728	0,13764
18	3,6242	3,6188	0,14900
Cr	3,5886	3,4450	4,00156

Zur

Untersuchung der Thermokraft

wurde jeder der auf 5 mm Durchmesser abgeschliffenen Probestäbe an dem einen Ende mit einem 2 mm starken Konstantandraht von etwa gleicher Länge wie der Stab im Sauerstoffgebläse zusammengeschmolzen.

Tafel 1.

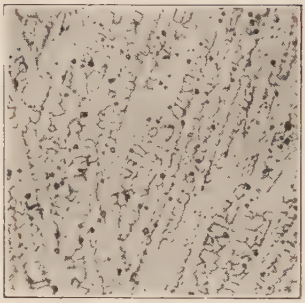

Abb. 1 Probe 1
Vergr. 100 ×

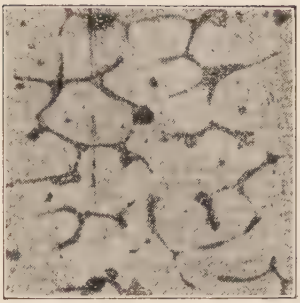

Abb. 1a Probe 1
Vergr. 450 ×

Abb. 2 Probe 3
Vergr. 100 ×

Abb. 2a Probe 3
Vergr. 450 ×

Abb. 3 Probe 5
Vergr. 100 ×

Tafel 2.

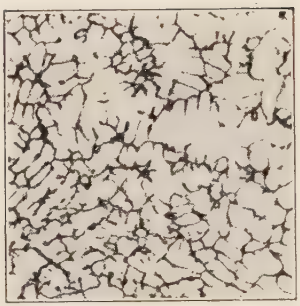

Abb. 4 Probe 9
Vergr. 100 ×

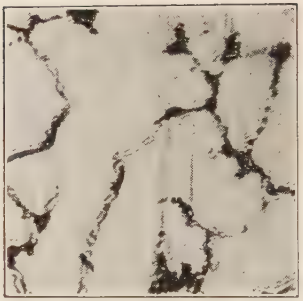

Abb. 4a Probe 9
Vergr. 450 ×

Abb. 5 Probe 10
Vergr. 100 ×

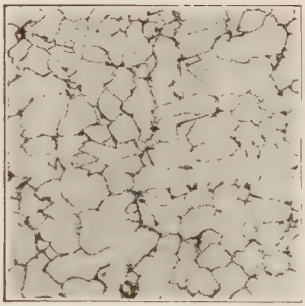

Abb. 6 Probe 11
Vergr. 100 ×

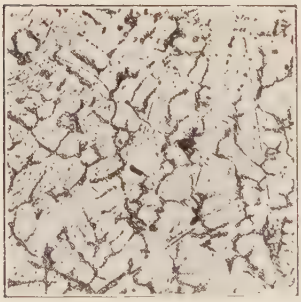

Abb. 7 Probe 14
Vergr. 100 ×

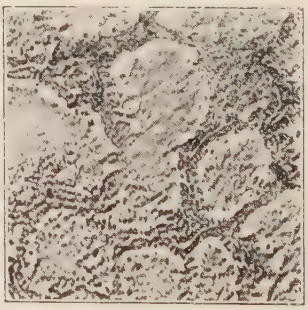

Abb. 7a Probe 14
Vergr. 450 ×

Tafel 3.

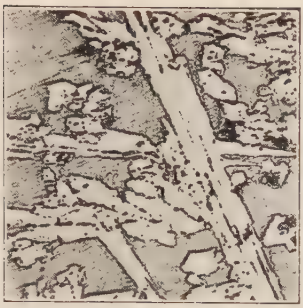

Abb. 8 Probe 18
Vergr. 100 ×

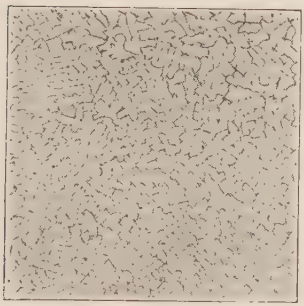

Abb. 9 Probe 6
Vergr. 100 ×

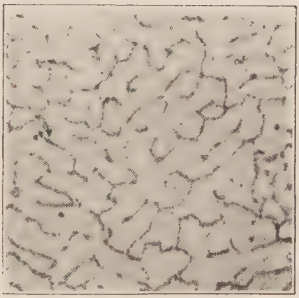

Abb 9a Probe 6
Vergr. 450 ×

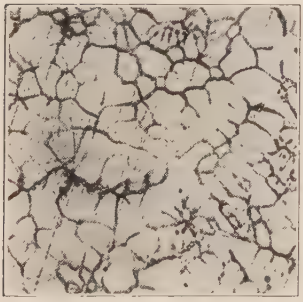

Abb. 10 Probe 7
Vergr. 100 ×

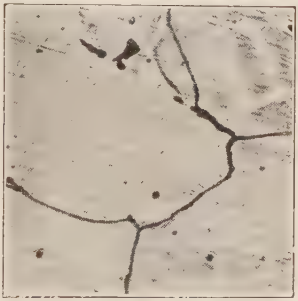

Abb. 10a Probe 7
Vergr. 450 ×

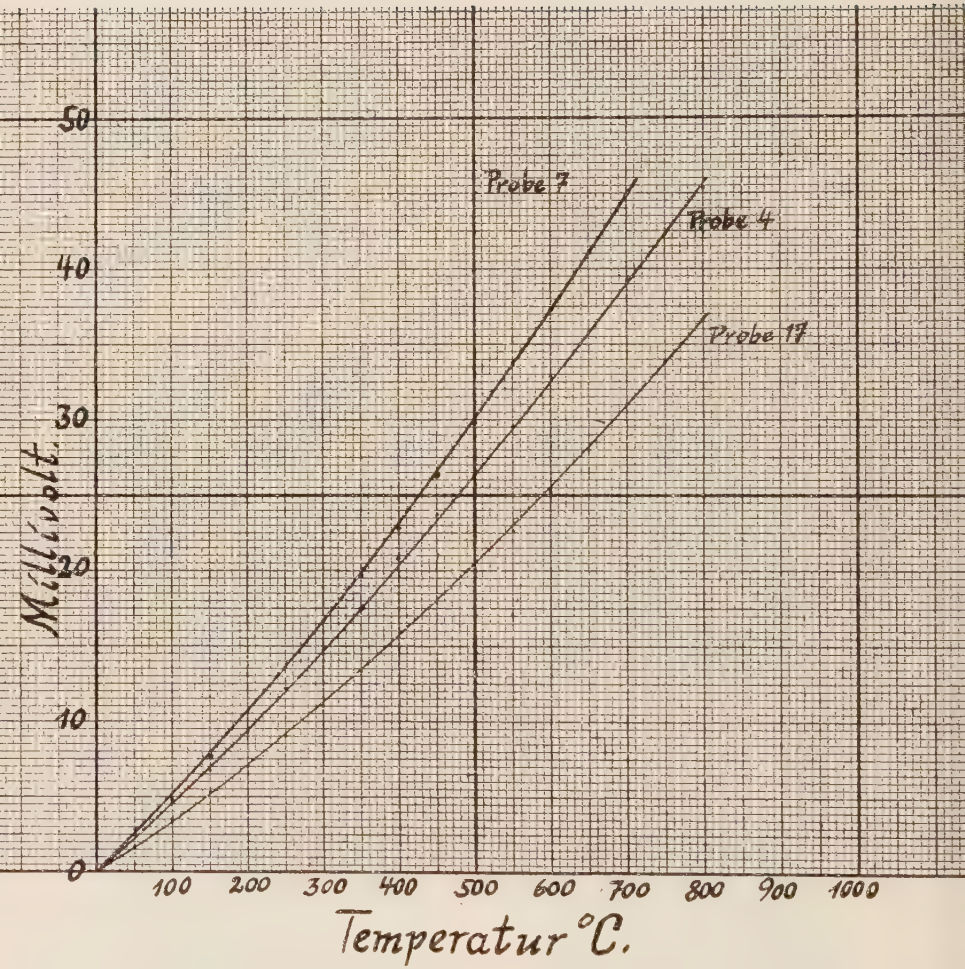
Probe 7
Probe 4
Probe 17
50
40
30
20
10
0
Millivolt.
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temperatur °C.

Abb. 11

Die so hergestellten Thermoelemente wurden in Porzellanrohre gesteckt und die Oeffnungen der Rohre mit Asbest verstopft. In dieser Packung wurden die Elemente eine Zeitlang in einem Muffelofen bei etwa 900° C geglüht und langsam erkalten gelassen. Auf diese Weise ist wohl eine gute Homogenität des Materials erreicht worden. Ein Ausglühen der Proben ist nach den Erfahrungen von Fr. Hoffmann und A. Schulze erforderlich, um eine genügende Gleichförmigkeit der Proben zu erzielen. Eine besondere Prüfung auf Homogenität dürfte sich bei der geringen Länge der Proben erübrigen, zumal da sich keine Erscheinungen zeigten, die auf mangelhafte Homogenität zurückgeführt werden konnten.

Die Thermokraft der so vorbereiteten Elemente wurde auf folgende Weise bestimmt:

Die Lötstelle wurde mit der Lötstelle eines Platin-Platinrhodiumelementes gut mit Asbestschnur umwickelt und in einen kleinen elektrisch heizbaren Röhrenofen gesteckt, der eigens für diesen Zweck gebaut war. Einmal mußte das Element eine möglichst geringe Eintauchtiefe haben, und zum andern mußte die Lötstelle möglichst gleich weit auf allen Seiten von der Heizfläche entfernt sein. Beide Forderungen waren leicht zu erfüllen.

Der Ofen war als wagerechter Kohlegrieswiderstandsofen ausgeführt. Ein Porzellanrohr von 17 mm lichter Weite, 2,5 mm Wandstärke und 140 mm Länge war durch ein Chamotterohr von 38 mm lichter Weite, 5 mm Wandstärke und 100 mm Länge gesteckt und wurde an den Enden des Chamotterohres durch zwei eingepaßte Eisenringe von 10 mm Dicke gehalten. Zwischen den beiden Eisenringen, die als Elektroden dienten, befand sich Kohlegries von etwa $\frac{1}{2}$ mm Korndurchmesser. Dieser eigentliche Heizkörper war in einem mit dicker Asbestpappe ausgekleideten Blech-

kasten (180×110×180 mm) leicht auswechselbar eingebaut. Zur besseren Wärmeisolierung und um das Chamotterohr vor Bruch zu sichern, war der Blechkasten ganz mit mittelfeinem Magnesit gefüllt.

Die Kaltlötstellen der Elemente lagen in dünnwandigen, eng anschließenden Glasröhren, von denen je zwei zusammengehörige mittels Gummistopfen durch einen Blechwürfel von 70 mm Kantenlänge geführt waren. Diese Würfel waren mit Wasser gefüllt, das auf 20° C gehalten wurde. Diese Anordnung erwies sich als vollkommen ausreichend. An die Kaltlötstellen waren dicke Kupferdrähte angesetzt.

Das Platin-Platinrhodiumelement war mit einem Drehspulmillivoltmeter von Siemens u. Halske verbunden, das neben der Millivoltteilung eine solche in Graden Celsius hatte; es hatte einen Meßbereich bis 17 Millivolt. Das Probeelement war an ein ähnliches Instrument angeschlossen, das bis 45 Millivolt reichte.

Nach den Angaben von Fr. Hoffmann und A. Schulze sind die Fehler nicht groß, die ein Ausschlaginstrument gegenüber der genaueren Kompensationsmethode hervorruft, wenn der Widerstand des Elementes nicht groß ist. Da für diese Untersuchungen Elemente mit nur kurzen und verhältnismäßig dicken Schenkeln vorlagen, und da es weniger auf absolut genaue Messungen als vielmehr auf Vergleichswerte ankam, dürfte die Anwendung von Ausschlaginstrumenten genügende Genauigkeit gewährleisten.

Die Thermokräfte wurden von 50 zu 50° C ansteigend bis 800° C und dann rückwärts von 50 zu 50° C bei fallender Temperatur bestimmt. Die Temperatur des Ofens wurde durch passende Widerstände eingestellt.

Bei einigen Proben war bei 800° C die Thermokraft so hoch, daß der Meßbereich des Millivoltmeters nicht ausreichte. In diesen Fällen konnte die Thermokraft nur bis 700 bezw. 750° C bestimmt werden.

Um für spätere Bestimmungen eine einwandfreie Vergleichsgrundlage zu schaffen, wurde die Thermokraft des benutzten Konstantandrahtes gegen reines Platin festgelegt und zwar einmal ohne vorhergehendes Glühen des Elementes und einmal — wie bei den anderen Proben — nach vorhergehendem Glühen bei etwa 900° C.

In der Zahlentafel sind hierfür die Ablesungen vollständig mitgeteilt.

Die Beobachtungen bei ansteigender und bei fallender Temparatur stimmten für die gleichen Temperaturen immer recht gut überein. Als Vergleichswerte der einzelnen Proben untereinander werden daher nur die Mittelwerte der Ablesungen bei gleichen Temperaturen angegeben.

Um die Richtung des Thermostromes festzulegen, ist zu bemerken, daß beim Erwärmen der Lötstelle ein Strom entsteht, der an der Kaltlötstelle vom Platin bezw. von dem untersuchten Material zum Konstantan fließt.

Die Tabelle gibt die Thermokräfte der einzelnen Proben bei den angegebenen Temperaturen in Millivolt wieder.

Aus ihr geht hervor, daß eine Einwirkung auf die Thermokraft durch das Ausglühen bei dem Platin-Konstantanelement nicht festzustellen ist. Die Verschiedenheiten der Millivoltangaben bei gleichen Temperaturen sind so gering, daß sie als innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegend bezeichnet werden müssen. Diese Feststellung steht zu den Angaben von Fr. Hoffmann und A. Schulze in Gegensatz, bestätigt aber die Ergebnisse von F. E. Bash[8]); dieser fand, daß die Thermokraft von Konstantan gegen Eisen sich nach vorhergehendem Glühen nicht änderte, und daß auch eine oxydierende, reduzierende oder neutrale

[8]) F. E. Bash, l. c. p. 242.

Zahlen-

Probe		°C 50	100	150	200	250	300
Pt/Konst.							
ungeglüht	bei steig. Temp.	2,2	3,4	5,0	7,1	8,8	10,9
geglüht		2,0	3,6	5,3	7,1	9,0	10,9
ungeglüht	bei fallend. Temp.	2,0	3,6	5,3	7,1	9,0	11,0
geglüht		1,9	3,6	5,3	7,1	9,0	11,0
ungeglüht	im Mittel	2,1	3,5	5,15	7,1	8,9	10,95
geglüht		1,95	3,6	5,3	7,1	9,0	10,95
Nr. 1		1,2	2,1	2,7	3,7	5,0	6,9
2		2,6	4,1	6,6	8,6	10,9	13,0
3		1,8	3,3	5,6	7,3	9,3	11,6
4		2,5	4,7	6,7	9,3	12,1	14,8
5		2,3	3,9	5,7	7,8	10,4	12,7
6		2,3	4,5	7,2	10,1	13,1	16,0
7		2,9	4,8	7,6	10,6	13,6	16,6
8		2,5	4,9	7,5	10,5	13,0	15,9
9		2,3	4,6	6,9	9,4	11,8	14,6
10		2,6	4,9	7,4	9,9	13,2	16,5
11		2,9	5,9	8,3	10,7	13,2	16,6
12		2,5	4,7	7,1	9,3	11,6	14,1
13		2,3	3,8	6,2	8,2	10,7	13,2
14		2,4	4,3	6,1	8,7	11,1	13,8
15		2,0	3,6	5,6	7,7	10,0	12,2
16		2,2	3,8	5,5	7,1	9,5	11,9
17		1,7	3,5	5,4	7,0	9,0	11,1
18		2,1	4,1	5,9	7,9	10,2	12,5

Tafel

°C

350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
12,9	15,1	17,3	19,5	21,7	23,8	25,8	28,2	30,3	32,3
13,0	15,1	17,3	19,4	21,8	24,0	26,1	28,3	30,5	32,4
13,0	15,1	17,2	19,3	21,5	23,6	25,7	28,0	30,1	32,2
13,1	15,2	17,4	19,5	21,8	23,9	26,0	28,0	30,2	32,3
12,95	15,1	17,25	19,4	21,6	23,7	25,75	28,1	30,2	32,25
13,05	15,15	17,35	19,45	21,8	23,95	26,05	28,15	30,35	32,35
8,2	9,6	11,8	13,3	15,2	17,1	19,0	20,8	22,4	24,4
16,0	19,1	22,0	24,7	28,0	30,9	33,5	36,5	39,8	43,0
14,3	17,3	20,2	22,9	25,8	28,7	31,6	34,7	37,9	40,9
17,5	20,8	23,6	26,4	29,5	32,9	35,9	39,2	42,2	45,3[1])
15,2	18,0	20,6	23,5	26,3	29,4	32,4	35,3	38,2	40,9
19,0	22,7	25,6	29,5	32,9	36,2	39,6	43,2		
19,7	22,9	26,3	29,8	33,7	37,4	41,0	44,9		
18,8	21,8	24,9	27,8	31,4	35,0	38,6	42,2	45,3[1])	
17,7	20,8	23,9	26,9	30,2	33,3	36,5	39,5	42,7	45,9[1])
19,9	23,0	26,2	29,2	32,6	35,9	39,3	42,7	46,5[1])	
19,8	23,0	26,3	29,7	33,0	36,7	40,4	44,4		
16,8	19,8	22,9	26,2	30,0	33,4	36,7	40,1	43,4	
16,0	18,8	21,9	24,6	27,6	30,8	34,2	37,2	40,7	44,1
16,6	19,9	23,3	26,4	28,7	31,5	34,4	38,6	42,6	
14,7	17,3	20,0	22,7	26,1	29,8	32,9	36,2	39,4	42,4
14,8	17,6	20,4	23,0	25,9	28,9	31,9	35,0	38,4	41,3
13,4	15,6	17,9	20,0	22,6	25,2	28,0	31,0	33,8	36,6
15,1	17,8	20,9	23,5	26,3	29,3	32,2	35,3	38,3	41,6

[1]) Ablesung geschätzt.

Atmosphäre keinen Einfluß auf die Thermokraft hatte. Lediglich bei einem ungleichen Erhitzen der beiden Lötstellen eines Thermoelementes stellte er Unterschiede fest.

Auch hier müßte eine spätere eingehendere Arbeit versuchen, diese Widersprüche zu klären.

Weiterhin ist aus der Zusammenstellung, welche die Proben nach steigendem Chromgehalt geordnet enthält, zu ersehen, daß mit steigendem Chromgehalt — ohne Rücksicht auf die übrigen legierten Stoffe — die Thermokraft zunächst wächst, bei einem Chromgehalt von 8—10 % (Probe 7) den höchsten Wert erreicht, um dann mit weiter steigendem Chromgehalt wieder abzunehmen. Eine Bestätigung findet dieses Ergebnis in den Untersuchungen von M. A. Hunter und I. W. Bacon, die bei einer Legierung aus 100 Teilen Nickel und 10 Teilen Chrom die höchsten Werte für die Thermokraft erhielten. Bemerkenswert ist aber, daß die Beimengungen, die in ihrem Anteil an der Zusammensetzung der einzelnen Proben oft sehr erheblich schwanken, die Wirkung des Chroms auf die Thermokraft nicht ganz verdecken können. Der Chromgehalt der Legierung ist also immer der maßgebende Faktor, nach dem sich die Thermokraft richtet. Fehlt in der Legierung das Chrom, so sinkt die Thermokraft ganz erheblich, wie Probe 1 zeigt. Die Proben 3, 5, 9, 11, 14 und 18 fallen aus der Reihe heraus. Hier liegt also eine merkliche Abhängigkeit der Thermokraft von anderen Bestandteilen als Chrom vor.

Es war bereits festgestellt, daß die Proben 3 und 5 Grafit enthielten, dessen Einfluß auf die Säurelöslichkeit schon hervorgehoben war. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß dieser Grafitgehalt die Thermokraft der Proben 3 und 5 erniedrigt hat. Wahrscheinlich handelt es sich um Thermokräfte, die

von den Grafitteilchen ihren Ursprung haben, und die der eigentlichen Thermokraft der Legierung entgegenwirken.

Bei Probe 3 spricht außerdem der niedrige Kohlenstoffgehalt mit. So läßt sich die höhere Thermokraft von Probe 14 nur aus dem höheren Gehalt an gebundenem Kohlenstoff herleiten. Ein Vergleich der Analysen der Proben 14 und 15 macht das deutlich. Ebenso zeigen die Proben 8 und 9 deutlich den Einfluß des Kohlenstoffs. Die Thermokraft von Probe 9 ist infolge des geringeren Kohlenstoffgehaltes niedriger. Die Proben 6 und 10 liefern eine weitere Bestätigung, wenngleich hier die Wirkung des Kohlenstoffs durch den verschiedenen Chromgehalt etwas verdeckt ist.

Die Vermutung, daß die Karbidbildung auf die Thermokraft einigen Einfluß haben könnte, läßt sich aus den wenigen Proben nicht herleiten. So bleibt vorläufig nur die chemische Analyse als Vergleichsgrundlage — hier also der absolute Gehalt an Kohlenstoff.

Sehr groß ist der Einfluß des Kohlenstoffs nicht, ebenso wie der Gehalt an Eisen und Silizium. Deutlich ist das bei den Proben 15 und 16 und besonders bei 6 und 7 zu erkennen. Bei den Proben 15 und 16 ist ein ausgesprochener Unterschied zwischen den Thermokräften nicht festzustellen. Dabei ist aber immerhin zu beachten, daß die Wirkung des Siliziums, Eisens und Kohlenstoffs teilweise entgegengerichtet sein könnten, so daß Legierungen trotz einiger Unterschiede in der Zusammensetzung gleiche Thermokräfte haben könnten.

In der Tat würden schon die Proben 6 und 7 einen solchen Schluß zulassen. Dem Kohlenstoffgehalt nach wäre zu erwarten, daß die Probe 6 eine höhere Thermokraft haben würde als Probe 7 trotz des etwas höheren

Chromgehaltes dieser Probe. Daß aber die Probe 7 eine höhere Thermokraft hat, läßt sich vielleicht daraus herleiten, daß diese Probe mehr Eisen und weniger Silizium enthält als Probe 6. Tatsächlich spricht auch das Verhalten der anderen Proben dafür, einen höheren Eisengehalt als erhöhend, einen höheren Siliziumgehalt als erniedrigend auf die Thermokraft wirkend zu betrachten. Proben, die eine genaue Bestätigung dieser Annahme ohne weiteres geben, liegen nicht vor, jedoch zeigen die Proben 7, 8 und 9, daß die höhere Thermokraft von 7 auch zweifellos durch den höheren Gehalt an Eisen bedingt ist, da der Kohlenstoffgehalt sehr gering ist. Ebenso ist die höhere Thermokraft von Probe 18 gegenüber der Probe 17 einmal auf ihren höheren Kohlenstoff-, dann aber auch wohl auf ihren höheren Eisen- und geringeren Siliziumgehalt zurückzuführen. Würde man annehmen, daß bei den Proben 11 und 12 die Wirkung des höheren Chromgehaltes von Probe 12 durch dessen höheren Kohlenstoffgehalt ausgeglichen würde, so muß man auch hier eine thermokraftsteigernde Wirkung des Eisens und eine entgegengesetzte des Siliziums feststellen. Besonders deutlich sieht man die Wirkung des Siliziums bei den Proben 9 und 11. Eigentlich müßte dem Chromgehalt nach die Probe 9 die höhere Thermokraft haben. Da der Kohlenstoff- und Eisengehalt nur geringe Unterschiede zeigt, muß die höhere Thermokraft von Probe 11 auf deren geringen Siliziumgehalt zurückgeführt werden.

Die Thermokräfte der Proben 4, 7 und 17 sind in der Abbildung 11 graphisch dargestellt. Die Kurven verlaufen angenähert linear bei allen Proben, eine Tatsache, die auch schon von M. A. Hunter und I. W. Bacon erwähnt worden ist.

Faßt man

die Ergebnisse

dieser Arbeit noch einmal kurz zusammen, so läßt sich sagen:

1. Die Arbeit kann nicht den Anspruch machen, das Fünfstoffsystem Nickel — Chrom — Kohlenstoff — Eisen — Silizium vollständig zu erfassen. Sie kann lediglich als allgemeine Grundlage für nachfolgende Arbeiten gewertet werden.

2. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in den bearbeiteten Legierungen wird eine neue Methode angewandt, die sich auf die Verbrennung der Probe in einem Thermitgemisch stützt.

3. Die Untersuchung des Gefüges der Legierungen läßt den Schluß zu, daß in den Korngrenzen Nickel- und Chromkarbide abgelagert sind. Mit steigendem Chromgehalt nehmen die Chromkarbide zu. Der Einfluß der Karbide auf die Thermokraft läßt sich nicht feststellen.

4. Mit steigendem Chromgehalt nimmt die Porosität, die beim reinen Nickelguß recht beträchtlich ist, ab.

5. Eine Einwirkung auf die Thermokraft des Konstantans durch vorhergehendes Glühen war in Uebereinstimmung mit F. E. Bash und im Gegensatz zu Fr. Hoffmann und A. Schulze nicht zu beobachten.

6. Für die Thermokraft in dem vorliegenden Fünfstoffsystem ist vor allem der Chromgehalt maßgebend. Bis zu einem Gehalt von 8—10 % Cr wächst die Thermokraft der Legierung, erreicht hier einen Höchstwert und nimmt bei höherem Chromgehalt wieder ab.

7. Grafitabscheidung in der Legierung setzt die Thermokraft herab.

8. Mit steigendem Kohlenstoff- oder Eisengehalt wächst die Thermokraft, während eine Zunahme des legierten Siliziums ein Sinken der Thermokraft bewirkt.

Lebenslauf.

Ich, Franz Karl Rudolf Bauerfeld, evgl., wurde am 7. 2. 1898 zu Duisburg geboren. Am 2. 4. 1917 erhielt ich das Zeugnis der Reife des städt. Realgymnasiums zu Gelsenkirchen. Nach kurzer anschließender Militärzeit wurde ich Ende April 1917 zum Hilfsdienst entlassen; ich arbeitete bei der Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abt. Schalke, im chemischen Laboratorium und im elektrischen Betrieb bis Januar 1919. Vom S.-S. 1918 bis W.-S. 1918/19 studierte ich (zunächst neben der praktischen Tätigkeit) in Münster, die folgenden drei Semester hörte ich in Göttingen und kehrte darauf wieder nach Münster zurück. Im Mai 1922 trat ich als Praktikant in die Versuchsanstalt der Dortmunder Union ein, wurde am 1. 11. 1922 dort Assistent und am 31. 12. 1925 abgebaut. Vom 1. 3. 1927 bis zum 31. 12. 1927 war ich beim Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerk (Betriebsverwaltung Reisholz) tätig und trat dann in die Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, ein. —

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. G. C. Schmidt, danke ich an dieser Stelle herzlich für seine liebenswürdige Teilnahme an meiner Förderung.

Diese Arbeit wurde in der Versuchsanstalt der Dortmunder Union (Vereinigte Stahlwerke A.-G.) durchgeführt. Dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr.-Ing. E. H. Schulz, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Graphische Kunstanstalt Montanus u. Ehrenstein
Fernruf 469 ⌐ Barmen ⌐ Huldastr. 54